

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3837575 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 37 575.3  
㉔ Anmeldetag: 5. 11. 88  
㉕ Offenlegungstag: 10. 5. 90

㉙ Int. Cl. 5:  
**C 07 C 25/02**  
C 07 C 17/12  
B 01 J 31/02  
// C 07 D 281/04,  
281/08, 513/04

DE 3837575 A1

㉚ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉚ Erfinder:  
Mais, Franz-Josef, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf,  
DE; Fiege, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 5090  
Leverkusen, DE

㉞ Verfahren zur Kernchlorierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Aromatische Kohlenwasserstoffe, die durch geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder durch C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl monosubstituiert sind, können in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren in flüssiger Phase im aromatischen Kern chloriert werden, wenn man als Co-Katalysatoren Benzo[f]-1,4-thiazepine einsetzt. Hierbei kann ein erhöhter Anteil an p-Isomeren erhalten werden.

DE 3837575 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kernchlorierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren und in Gegenwart von Co-Katalysatoren in flüssiger Phase.

Die Umsetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, in flüssiger Phase mit gasförmigem Chlor zu kernsubstituierten Chlorderivaten, wie Monochlortoluol, ist bekannt (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 9, Seite 499f.). Man führt diese Chlorierung im allgemeinen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren, wie Eisen(III)-chlorid, Antimonchloriden oder Aluminiumchlorid, durch. Das erhaltene Chlorierungsprodukt ist gewöhnlich eine Mischung aus isomeren monochlorierten und polychlorierten Verbindungen. Bei Verwendung von  $\text{FeCl}_3$  erhält man beispielsweise aus Toluol ein Gemisch aus Monochlortoluolen und Dichlortoluolen; in der Monochlortoluolfraction ist das Hauptprodukt o-Chlortoluol neben p-Chlortoluol und einem geringen Anteil an m-Chlortoluol.

Da besonders p-Chloralkylbenzole, wie p-Chlortoluol, wertvolle Zwischenprodukte darstellen, hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die Chlorierung so zu lenken, daß das Verhältnis von o- zu p-Chloralkylbenzolen erniedrigt wird, d. h., man versucht, Bedingungen zu finden, die die Bildung von p-Chloralkylbenzolen begünstigen.

Aus US 32 26 447 ist bekannt, daß durch Zusatz von Schwefelverbindungen mit zweiwertigem Schwefel zum Friedel-Crafts-Katalysator bei der Chlorierung von Toluol ein o/p-Verhältnis von 1,2 erhalten werden kann. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Tatsache, daß man dieses wenig günstige Verhältnis nur bei Anwendung von Antimonsalzen als Friedel-Crafts-Katalysatoren erreicht.

Nachteilig ist weiterhin, daß die erforderlichen Mengen der Katalysatorkomponenten gemäß dem dortigen Beispiel 16 sehr hoch liegen, nämlich bei 1 Gew.-% für jeden der beiden katalytischen Zusätze. Wie das o/p-Verhältnis mit einem Wert von  $> 1$  zeigt, entsteht hierbei immer noch mehr o- als p-Chlortoluol.

In DE-OS 15 43 020 und US 40 31 144 wird ebenfalls die Chlorierung von Toluol beispielsweise mit  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  beschrieben. Das erhaltene Verhältnis von o/p = 1,03 – 1,10 ist immer noch unbefriedigend hoch.

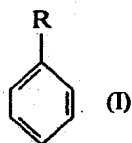
In US 40 31 147, US 40 69 263, US 40 69 264 und US 42 50 122 ist die Chlorierung von Toluol mit Friedel-Crafts-Katalysatoren unter Zusatz von Thianthrenen oder substituierten Thianthrenen beschrieben. Die günstigsten erreichbaren o/p-Verhältnisse liegen bei etwa 0,7, werden jedoch entweder nur durch die Verwendung von Antimonsalzen oder im Falle der Verwendung von Eisensalzen nur bei sehr niedrigen Reaktionstemperaturen von etwa  $0^\circ$  erhalten. Beides ist technisch ausgesprochen ungünstig. So wird die co-katalytische Wirkung der Thianthrene beim Einsatz von Antimonsalzen durch Eisenspuren stark behindert, was in der Technik nur schwer zu realisieren ist. Zudem ist die Reaktion so stark exotherm, daß eine Abführung der Wärme bei etwa  $0^\circ$  durch Solekühlung sehr aufwendig wird. Ferner werden die Thianthrene unter üblichen Reaktionsbedingungen bereits von allgegenwärtigen Wasserspuren zerstört und verlieren somit ihre Wirksamkeit.

Weiterhin ist aus US 42 89 916, EP 63 384 und EP 1 73 222 die Chlorierung von Toluol in Gegenwart von Lewis-Säuren und Phenoxathiinen bekannt. Das nach Beispiel 1 von EP 1 73 222 erreichbare o/p-Verhältnis von 0,6 wird wiederum nur durch die technisch äußerst ungünstige Verwendung von Antimonchlorid und die hohe Menge von 0,29 Gew.-% an Co-Katalysator erreicht. Bei Verwendung von  $\text{FeCl}_3$  anstelle von Antimonchlorid erhält man ein o/p-Verhältnis von 0,68, allerdings wiederum nur bei der technisch äußerst ungünstigen niedrigen Reaktionstemperatur von  $5^\circ\text{C}$ . Bei einer technisch vorteilhaften Reaktionstemperatur von  $50^\circ\text{C}$  steigt das o/p-Verhältnis in Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  und dem in EP 1 73 222 beanspruchten Phenoxathiin-Derivat auf 0,88, wie von uns durchgeführte Versuche zeigen (vgl. Beispiel 28). In den genannten US 42 89 916 und EP 63 384 wird ein günstigstes o/p-Verhältnis von etwa 0,8 beschrieben. Auch hier kann das o/p-Verhältnis auf 0,65 gesenkt werden, wenn man anstelle von  $\text{FeCl}_3$  Antimonchloride und eine Reaktionstemperatur von  $20^\circ\text{C}$ , also technisch ungünstige Bedingungen, anwendet. Auch Phenoxathiine werden in Gegenwart von Wasserspuren zerstört.

Aus EP 1 26 669 ist die Toluol-Chlorierung in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren und N-substituierten Phenothiazinen bekannt. Das o/p-Verhältnis ist mit 0,84 auch hierbei ungünstig hoch.

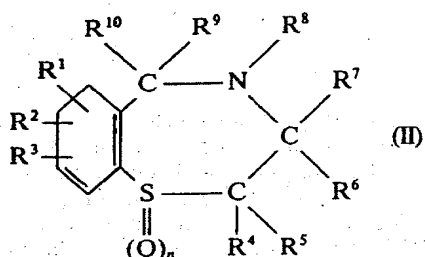
Aus EP 1 12 722, EP 1 54 236 und EP 2 48 931 ist die Chlorierung von Toluol in Gegenwart von bestimmten Zeolithen bekannt, wobei unter Zusatz von beispielsweise Halogencarbonsäurehalogeniden als Moderatoren ein o/p-Verhältnis von etwa 0,3 erreicht wird. Nachteilig an diesem Verfahren sind die erheblichen Mengen von 5 Gew.-% Zeolith und 1 Gew.-% an Moderatoren. Wie eigene Versuche zeigten, muß dieses Ergebnis mit dem erheblichen Nachteil erkauft werden, daß in den erhaltenen Gemischen sehr große Mengen (bis zu 8 Gew.-%) an Benzylchloriden auftreten. Die Bildung von Benzylchloriden stört die nachfolgende übliche destillative Aufarbeitung in ganz außerordentlichem Maße.

Es wurde nun ein Verfahren zur Kernchlorierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen der Formel



worin

R geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_3 - \text{C}_8$ -Cycloalkyl bedeutet, in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren und in Gegenwart von Co-Katalysatoren in flüssiger Phase gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Co-Katalysatoren Benzo[f]-1,4-thiazepine der Formel



einsetzt, in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, nicht substituiertes oder durch R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-substituiertes Phenyl), C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy, Phenoxy, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyl oder C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl bedeuten,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen 5-8-Ring bilden kann,

R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, nicht substituiertes oder durch R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-substituiertes Phenyl), C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy, Cyano, Halogen, Carboxyl, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkylthio, Phenylthio, Benzylthio, Phenoxy oder C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyloxy bedeuten,

R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, Halogen C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkylthio bedeuten,

R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, nicht substituiertes oder durch R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-substituiertes Phenyl), C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Thioacyl, Halogencarbonyl oder C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl bedeutet und

n für die Zahl Null oder Eins steht,

wobei weiterhin

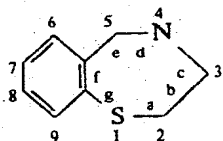
die Substituentenpaare R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sowie R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R<sup>8</sup>-substituierten Stickstoff bedeuten können und wobei weiterhin

die Substituentenpaare R<sup>5</sup> und R<sup>7</sup> sowie R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander eine Doppelbindung bilden können und wobei weiterhin

die Substituentenpaare R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> sowie R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander 3- bis 5-gliedriges Alkylen bilden können, bei dem 1 oder 2 C-Atome durch Sauerstoff, Schwefel oder R<sup>8</sup>-substituierten Stickstoff ersetzt sein können, und wobei weiterhin

R<sup>10</sup> auch die Bedeutung Hydrazino, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl-hydrazino oder Phenyl-hydrazino annehmen kann.

Diese Co-Katalysatoren sind an der [f]-Bindung des 1,4-Thiazepinsystems benzokondensierte Verbindungen, deren Grundgerüst mit Bezeichnung der Atompositionen und Bindungen das folgende ist:



Als Halogen sei Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor, genannt.

Als Alkylreste in den genannten Substituenten seien offenkettige mit 1–8 C-Atomen, bevorzugt mit 1–4 C-Atomen, und cyclische mit 5–8 C-Atomen, bevorzugt mit 5 oder 6 C-Atomen, genannt. Diese Alkylreste können ihrerseits mit C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt mit Methyl oder Ethyl, substituiert sein, so daß man auch in die Reihe der verzweigten Alkylreste gelangt. Diese Alkylreste können weiterhin durch Fluor, Chlor oder Brom ein- oder mehrfach substituiert sein. Diese Alkylreste können weiterhin durch C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy, bevorzugt mit Methoxy oder Ethoxy, substituiert sein, so daß man in die Reihe der Ether gelangt. Diese Alkylreste können weiterhin durch Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl substituiert sein, so daß man in die Reihe der Aralkylreste gelangt. Beispiele für solche Alkylreste sind: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl, Octyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Benzyl, Phenylethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl; besonders wichtige Reste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Benzyl, Trifluormethyl.

Der genannte Bedeutungsumfang für Alkylreste gilt grundsätzlich auch für Alkoxy und Alkoxy-carbonyl sowie in entsprechender Weise für Acyl und Acyloxy; bevorzugt sind Reste mit 1–6 C-Atomen, besonders bevorzugt solche mit 1–4 C-Atomen, wie Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, Cyclohexyloxy, Trifluormethoxy, Formyl, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Propionyloxy, Trichloracetyl, Trifluoracetyl, Benzoyl, Chlorbenzoyl und andere.

Für den Fall, daß R<sup>3</sup> mit einem der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen Ring bildet, kann dieser isocyclisch und gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein oder auch durch einen Gehalt an N-, O- und/oder S-Atomen heterocyclisch sein. Solche Ringe haben 5–8, bevorzugt 5 oder 6 Ringglieder und

sind an den in Formel (III) gezeigten Benzolkern anelliert. Als Beispiele seien genannt: Benzo, Naphthalino, Thieno, Furano, Pyrolo, Pyridino, Cyclohexano, Cyclopentano, Oxolano, Dioxolano, bevorzugt Benzo und Cyclohexano.

$C_1 - C_8$ -Thioacyl leitet sich von  $C_1 - C_8$ -Acyl durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel ab.

5 Halogencarbonyl kann Fluorcarbonyl, Chlorcarbonyl oder Bromcarbonyl, bevorzugt Chlorcarbonyl, sein.

Die im einzelnen angegebenen Substituentenpaare können unabhängig voneinander doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder  $R^8$ -substituierten Stickstoff, die näher bezeichneten Doppelbindungen oder 3- bis 5-gliedriges Alkylen bilden, wobei im letzteren Falle anellierte cycoaliphatische Ringe entstehen können, die im Falle der Anellierung an der 2- und 3-Position des Skeletts nach Formel (I) auch eine olefinische Bindung

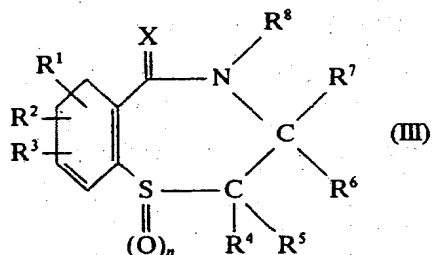
10 enthalten können. Ferner können solche anellierten Ringe nicht-aromatische heterocyclische Ringe sein, wenn in der Alkylenkette 1 oder 2 C-Atome durch Sauerstoff, Schwefel oder  $R^8$ -substituierten Stickstoff ersetzt sind.

Als Illustration für erfindungsgemäß einsetzbare Benzo[f]-1,4-thiazocine dient die folgende, keineswegs erschöpfende Aufzählung:

- 15 4-Acetyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 4-Chlorcarbonyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 5-Methoxy-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 2,3-Dimethyl-2,3-dihydro-5-methoxy-1,4-benzothiazepin
- 2,3,5-Trimethyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 20 2,3-Dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on-1-oxid
- 2,3-Dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-thion
- 2,3-Dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 4-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 2,3-Tetramethylen-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 25 2,3-Tetramethylen-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin
- 4-Ethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin
- 2,4-Dimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin
- 7-Methoxy-2,3-tetramethylen-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 7,9-Dimethyl-2,3-tetramethylen-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 30 2,3-Tetramethylen-4-methylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 7,9-Dimethyl-2,3-tetramethylen-4-methylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 2-Phenylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 5-Ethylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 5-Methylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 35 5-Benzylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 5-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 3-Acetyloxy-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 2,3-Dimethyl-7-nitro-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 4-Chlorcarbonyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin
- 40 1,4-Benzothiazepin-2(3H)-5-(4H)-dion
- 1,4-Benzothiazepin-2(3H)-5-(4H)-dithion
- 4-Acetyl-2,3-tetramethylen-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin
- 5,7-Dimethoxy-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 7-Methylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 45 7,8-Dimethylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 7,8-Tetramethylen-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on
- 5-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-1-oxid
- 2-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 2,7,9-Trimethyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 50 2,7,9-Trimethyl-5-methoxy-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 2,7,9-Trimethyl-5- $\beta$ -phenylhydrazino-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 3-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 7,9-Dimethyl-8-chlor-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 8-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 55 7,8-Dimethyl-4-trifluoracetyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 2-Acetyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 5- $\beta$ -Phenylhydrazino-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin
- 2-Chlor-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 2-Chlor-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 60 3-Methyl-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 3,7,9-Trimethyl-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 7-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 7-Methyl-8-chlor-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 4-Acetyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin
- 65 2,3,4,5-Tetrahydro-1,4-benzothiazepin
- 2,3-Dimethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin
- 7,9-Dichlor-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on
- 7-Nitro-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on

8-Cyano-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on  
 8-Chlor-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on  
 7,9-Dibrom-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on  
 3-Acetyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on  
 2-Phenyl-3-methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on  
 4-Methoxy-7-methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin  
 4- $\beta$ -Phenylhydrazino-7-methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin

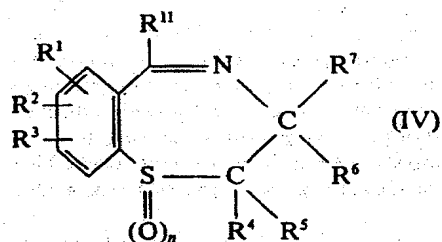
Bevorzugte Benzo[f]-1,4-thiazepine sind solche, in denen das Substituentenpaar  $R^9$  und  $R^{10}$  doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder  $R^8$ -substituierten Stickstoff bedeutet und die übrigen Substituenten und Zeichen den oben bezeichneten Umfang haben. Solche Co-Katalysatoren lassen sich durch die Formel



darstellen, worin

X doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder  $R^8$ -substituierten Stickstoff bedeutet und  $R^1$  bis  $R^8$  und der Index  $n$  den oben angegebenen Umfang haben.

In weiterhin bevorzugter Weise werden Co-Katalysatoren eingesetzt, in denen das Wertepaar  $R^8$  und  $R^9$  eine Doppelbindung darstellt, wobei gleichzeitig der Substituent  $R^{10}$  in besonders bevorzugter Weise den Umfang von  $R^{11}$  annimmt. Solche Co-Katalysatoren können durch die Formel

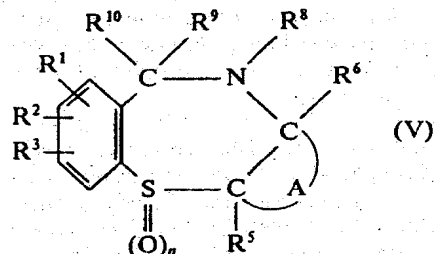


dargestellt werden, in der

$R^{11}$   $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxy,  $C_1-C_8$ -Alkylthio, Hydrazino,  $\beta$ -Phenyl-hydrazino oder  $\beta$ - $C_1-C_8$ -Alkylhydrazino bedeutet und

$R^1$  bis  $R^7$  und der Index  $n$  den obengenannten Bedeutungsumfang haben.

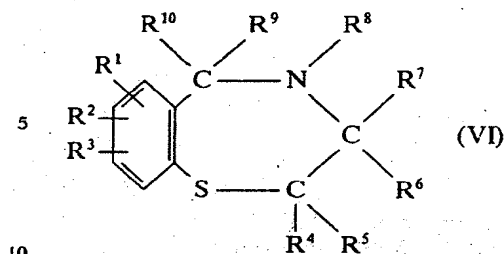
Weitere bevorzugte Co-Katalysatoren sind solche, in denen das Wertepaar  $R^4$  und  $R^7$  3- bis 5-gliedriges Alkylen bedeutet und somit einen anellierten 5- bis 7-gliedrigen Ring bildet. Solche Co-Katalysatoren lassen sich durch die Formel



darstellen, in der

A Trimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen bedeutet und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $n$  den obengenannten Bedeutungsumfang haben.

In weiterhin bevorzugter Form werden Co-Katalysatoren eingesetzt, in denen der Index  $n$  den Wert Null annimmt. Sie sind durch die Formel



darstellbar, worin die Reste  $R^1$  bis  $R^{10}$  den obengenannten Bedeutungsumfang annehmen.

In weiterhin bevorzugter Form werden Co-Katalysatoren der Formel (II) eingesetzt, in denen anstelle von  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die Reste  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  bzw.  $R^{13}$  treten, von denen

$R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Acyl oder Thioacyl bedeuten und

$R^{13}$  für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten isocyclischen 5–7-Ring oder einen anellierten Benzolring bilden kann.

In ganz besonders bevorzugter Weise werden Co-Katalysatoren der Formel (II) eingesetzt, in denen anstelle von  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  die Reste  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  bzw.  $R^{23}$  treten, von denen

$R^{21}$  und  $R^{22}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ – $C_4$ -Alkoxy, Fluor oder Chlor bedeuten und  $R^{23}$  für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste  $R^{21}$  oder  $R^{22}$  und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten Cyclopentan-, Cyclohexan- oder Benzolring bilden kann.

Die erfindungsgemäß als Co-Katalysatoren einzusetzenden Benzo[f]-1,4-thiazepine können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung von o-Mercaptobenzoessäureestern mit gegebenenfalls substituiertem Ethylenimin oder durch Umsetzung von o-Mercaptobenzoensäuren mit  $\beta$ -Aminoalkoholsulfaten und anschließendem Ringschluß.

Als Beispiele für die erfindungsgemäß im Kern zu chlorierenden aromatischen Kohlenwasserstoffe der Formel (I) seien genannt: Toluol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Cumol, tert.-Butylbenzol und Phenylcyclohexan; besonders wichtig ist das Verfahren für die Kernchlorierung von Toluol.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in flüssiger Phase durchgeführt, wobei der aromatische Kohlenwasserstoff in flüssiger (geschmolzener) Form oder gegebenenfalls in Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel eingesetzt werden kann. Geeignete Lösungsmittel sind solche, die durch Chlor unter den Bedingungen einer Kernchlorierung nicht angegriffen werden und dem Fachmann hierfür bekannt sind, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure. In bevorzugter Weise wird ohne Lösungsmittel gearbeitet.

Als Chlorierungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise Chlor verwendet. Das Chlor kann flüssig oder gasförmig in das Reaktionsgemisch eingeleitet werden. Bevorzugt wird gasförmiges Chlor eingesetzt.

Es können jedoch auch andere Chlorierungsmittel verwendet werden, die, wie beispielsweise Sulfurylchlorid, unter den Reaktionsbedingungen Chlor abgeben.

Die erfindungsgemäße durchzuführende Kernchlorierung kann grundsätzlich bei einer Temperatur vom Erstarrungspunkt bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches durchgeführt werden. Im allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur bei 0–100°C, bevorzugt 20–80°C, besonders bevorzugt 40 bis 60°C.

Der Reaktionsdruck kann normal, vermindert oder erhöht sein und ist grundsätzlich unkritisch. Wegen der kostengünstigen Durchführung ist Normaldruck bevorzugt. Erhöhter Druck kann beispielsweise dann angezeigt sein, wenn oberhalb des Siedepunktes eines tiefsiedenden Lösungsmittels gearbeitet werden soll; in diesem Fall kann beispielsweise unter dem sich automatisch einstellenden Eigendruck des Reaktionsgemisches gearbeitet werden. Der Chlorierungsgrad des Reaktionsgemisches liegt bevorzugt nicht höher als 1, bezogen auf den zu chlorierenden aromatischen Kohlenwasserstoff. Höhere Chlorierungsgrade sind möglich, aber gewöhnlich nicht vorteilhaft, da sie zur Bildung unerwünschter mehrfach chlorierter Produkte führen. Chlor bzw. eine chlorabgebende Substanz werden daher beispielsweise in einer Menge von 0,8–1,1, bevorzugt 0,8–1,0 Mol pro Mol des aromatischen Kohlenwasserstoffs eingesetzt.

Friedel-Crafts-Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle bekannten, beispielsweise Antimonchloride, Antimonoxichlorid, Aluminiumchlorid, Eisen(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Tellurchloride, Molybdänchloride, Wolframchloride, Titanchloride, Zinkchlorid, Zinnchloride, Borchlorid und/oder Bortrifluorid. Es können jedoch auch Elemente und Elementverbindungen, die während der Chlorierung einen Friedel-Crafts-Katalysator (Lewis-Säure) bilden, eingesetzt werden. Beispielsweise die elementaren Metalle oder Halbmetalle Antimon, Eisen, Blei, Zinn, Zink, Molybdän, Tellur und Aluminium oder deren Oxide, Sulfide, Carbonyle oder Salze (beispielsweise Carbonate oder ähnliche); genannt seien beispielsweise Antimonoxide, Eisenoxide, Eisensulfide, Bleisulfide, Zinnsulfide, Zinksulfide, Eisencarbonyle, Molybdäncarbonyle und/oder Borphosphat. Anstelle der erwähnten Chloride können auch die Bromide, gegebenenfalls auch die Fluoride oder Iodide der genannten Elemente eingesetzt werden. Bevorzugte Friedel-Crafts-Katalysatoren sind Antimonchloride, Aluminiumchloride, Eisen, Eisenoxide, Eisensulfide, Eisencarbonyle und/oder Eisen(III)-chlorid. Besonders bevorzugt ist Eisen(III)-chlorid.

Die Mengen des Friedel-Crafts-Katalysators oder eines Gemisches mehrerer von ihnen können in weiten Grenzen variiert werden. So ist bereits bei einem Zusatz von 0,0005 Gew.-% eine Katalysatorwirkung erkennbar; andererseits können auch 5 Gew.-% oder mehr des Friedel-Crafts-Katalysators zugesetzt werden, jedoch

bieten solche hohen Mengen im allgemeinen keinen Vorteil, bringen aber gegebenenfalls bei der Aufarbeitung Schwierigkeiten. Üblicherweise wird der Friedel-Crafts-Katalysator in einer Menge von 0,001—0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,01—0,1 Gew.-% eingesetzt. Alle Mengenangaben sind auf die Menge des eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffs bezogen.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Co-Katalysatoren umfassen neben den obengenannten Substanzen alle Substanzen, die unter den Reaktionsbedingungen Verbindungen oder Gemische von Verbindungen bilden können, die unter die obengenannten Formeln (II) bis (VI) fallen. Das sind beispielsweise offenkettige Vorstufen, die unter den erfindungsgemäßen Bedingungen den Ringschluß eingehen und damit in erfindungsgemäße Co-Katalysatoren übergehen. Weiterhin einsetzbar sind alle Substanzen, die durch Reaktion der zuvor genannten erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren mit Chlor oder Chlorwasserstoff unter den Reaktionsbedingungen der Chlorierung gebildet werden können. Hier seien beispielsweise die Hydrochloride der obengenannten Co-Katalysatoren genannt.

Es ist weiterhin möglich, die Co-Katalysatoren in Kombination mit anderen, nicht als Co-Katalysatoren beanspruchten Elementen oder Verbindungen im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen. Die Co-Katalysatoren können sowohl einzeln als auch im Gemisch mehrerer von ihnen eingesetzt werden. Die Mengen, in denen die erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren eingesetzt werden, können in weiten Grenzen variieren. Mengen unter 0,0001 Gew.-% sind jedoch weniger vorteilhaft, da dann die co-katalytische Wirkung nachläßt. Es können sogar Mengen von 5 Gew.-% oder mehr an Co-Katalysator zugesetzt werden, jedoch bieten diese hohen Mengen im allgemeinen keinen Vorteil, verursachen aber gegebenenfalls Aufarbeitungsprobleme. Die erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren werden daher im allgemeinen in einer Menge von 0,0001—0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,0005—0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001—0,01 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoff, eingesetzt.

Das Molverhältnis des Gemisches aus Friedel-Crafts-Katalysator(en) und Co-Katalysator(en) kann im erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen variiert werden. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, den Co-Katalysator nicht in zu großem Überschuß gegenüber dem Friedel-Crafts-Katalysator einzusetzen. Ebenso ist es im allgemeinen vorteilhafter, auch den Überschuß des Friedel-Crafts-Katalysators nicht zu groß anzusetzen. Erfindungsgemäß ist ein molares Verhältnis von Friedel-Crafts-Katalysator zu Co-Katalysator von 100 : 1—1 : 10, bevorzugt 75 : 1—1 : 4, besonders bevorzugt 50 : 1—1 : 2.

Für die praktische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten des Reaktionsgemisches beliebig. Hierbei läßt sich das Verfahren sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführen. Eine beispielhafte Ausführungsform ist die folgende:

Der gewünschte aromatische Kohlenwasserstoff, beispielsweise Toluol, wird vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur (beispielsweise 50°C) gebracht. Dann gibt man in beliebiger Reihenfolge die gewünschten Mengen an Friedel-Crafts-Katalysator(en) und Co-Katalysator(en) zu und leitet unter weitgehender Konstanthaltung der Temperatur Chlor gasförmig bis zum gewünschten Chlorierungsgrad ein. Anschließend wird das Gemisch in üblicher Weise durch Destillation aufgearbeitet.

Eine weitere beispielhafte Ausführungsform ist die folgende:

Man stellt eine Mischung aus Alkylbenzol mit den gewünschten Anteilen an Katalysator und Co-Katalysator her und bringt diese auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Dann wird Chlorierungsmittel bis zum gewünschten Chlorierungsgrad eingeleitet. Die Aufarbeitung kann auch hier in üblicher Weise durch Destillation erfolgen.

Eine weitere Ausführungsform ist die folgende:

Man stellt eine Lösung von Katalysator und Co-Katalysator in dem Alkylbenzol her und führt diese einer kontinuierlich arbeitenden Chlorierapparatur zu. Man leitet ebenfalls kontinuierlich ein Chlorierungsmittel so schnell ein, daß der gewünschte Chlorierungsgrad erreicht wird. Auch hier kann die kontinuierlich anfallende Reaktionsmischung in üblicher Weise durch Destillation aufgearbeitet werden.

Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Verfahren hatten die bisher bekannten Heterocyklen zur Steuerung der o/p-Selektivität immer eine andere Struktur, nämlich die Form von drei linear anellierten 6-Ringen.

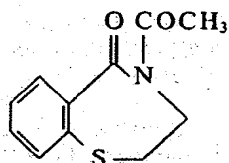
Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es überraschend, daß die erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren eine so ausgeprägte Selektionswirkung auf das o/p-Verhältnis haben, daß überwiegend die p-Verbindung gebildet wird. Ausgesprochen überraschend und überaus vorteilhaft ist ferner die Tatsache, daß die erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren gerade mit dem technisch außerordentlich günstigen und wünschenswerten Friedel-Crafts-Katalysator  $\text{FeCl}_3$  so gute Ergebnisse liefern.

Weiterhin überraschend ist, daß diese guten Ergebnisse bei technisch sehr vorteilhaften Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 40—60°C, erreicht werden. Noch weiterhin überraschend ist es, daß die erfindungsgemäßen Co-Katalysatoren ihre p-selektive Wirkung bereits bei äußerst geringen Konzentrationen zeigen, so daß die notwendigen Mengen an Co-Katalysatoren besonders niedriger sind. So liegen sie im besonders bevorzugten Bereich von 0,001—0,01 Gew.-% um Zehnerpotenzen niedriger als bei den bisher bekannten Co-Katalysatoren.

Diese Tatsache ist technisch wie ökonomisch und ökologisch außerordentlich vorteilhaft.

#### Beispiel 1

Man legte unter Rühren 100 Gew.-Teile Toluol in einem Reaktor vor und gab 0,017 Gew.-Teile  $\text{FeCl}_3$  und 0,0050 Gew.-Teile des Co-Katalysators der Formel

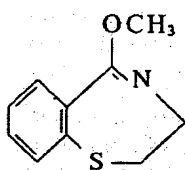


(4-Acetyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on)

zu und erhitzte auf 50°C. Unter weitgehender Konstanthaltung der Temperatur ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) leitete man ca. 94 Mol.-% Chlor (bezogen auf das Alkylbenzol) gasförmig im Verlaufe von 5 Stunden gleichmäßig ein. Der Resttoluolgehalt im Reaktionsgemisch betrug 3,0 Gew.-%, das Verhältnis von ortho-Chlortoluol zu para-Chlortoluol (o/p) betrug 0,71.

## Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0043 Gew.-Teile des Co-Katalysators der Formel



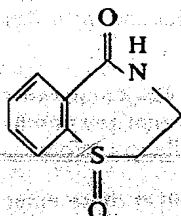
(5-Methoxy-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin)

zu.

Der Restgehalt betrug 4,0 Gew.-%, das o/p-Verhältnis betrug 0,83.

## Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0049 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

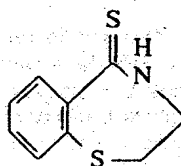


(2,3-Dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on-1-oxid)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,1 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,70.

## Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0045 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

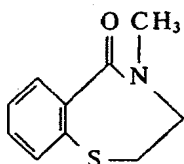


(2,3-Dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-thion)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,2 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,74.

## Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0045 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

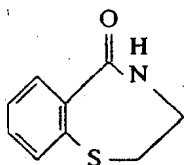


(4-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,5 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,73.

## Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0045 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

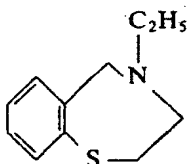


(2,3-Dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,3 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,71.

## Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0042 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

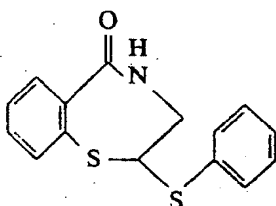


(4-Ethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 4,0 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,81.

## Beispiel 8

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0065 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

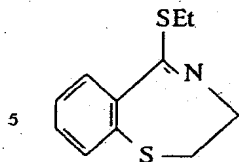


2-Phenylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 4,0 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 1,00.

## Beispiel 9

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0048 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

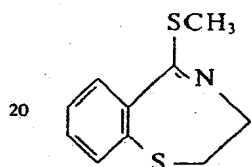


(5-Ethylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,6 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,80.

## Beispiel 10

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0049 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

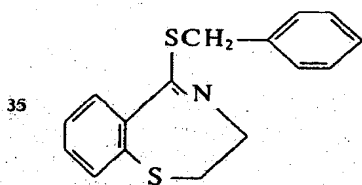


(5-Methylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 4,1 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,76.

## Beispiel 11

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0064 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

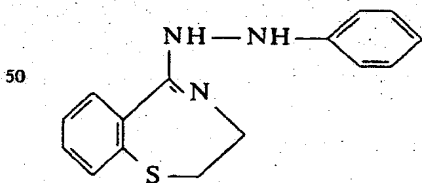


(5-Benzylthio-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,4 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,71.

## Beispiel 12

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0060 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

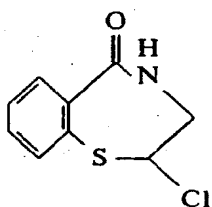


(5-β-Phenylhydrazino-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 4,3 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,64.

## Beispiel 13

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0048 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

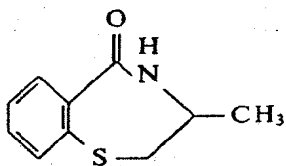


(2-Chlor-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on)

zu und erhitzte auf 52—53° C. Der Resttoluolgehalt betrug 4,1 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,73.

## Beispiel 14

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0045 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

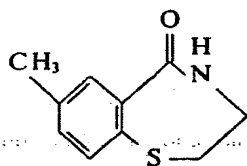


(3-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on)

zu und erhitzte auf 50—52° C. Der Resttoluolgehalt betrug 3,0 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,69.

## Beispiel 15

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0044 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

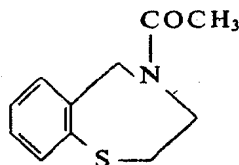


(7-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5(4H)-on)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 2,9 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,68.

## Beispiel 16

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0045 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel

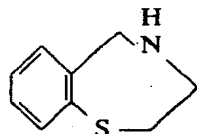


(4-Acetyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 2,9 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,93.

## Beispiel 17

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0047 Gew.-% des Co-Katalysators der Formel



(2,3,4,5-Tetrahydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 4,3 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,88.

#### Beispiel 18

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man legte jedoch 100 Gew.-Teile Ethylbenzol vor und gab 0,0043 Gew.-Teile des Co-Katalysators von Beispiel 15 zu. Der Restgehalt an Ethylbenzol betrug 4,6 Gew.-%, das Verhältnis von ortho-Chlorethylbenzol zu para-Chlorethylbenzol betrug 0,50.

#### Beispiel 19

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man legte jedoch 100 Gew.-Teile Isopropylbenzol vor und gab 0,0040 Gew.-Teile des Co-Katalysators von Beispiel 6 zu. Der Restgehalt an Isopropylbenzol betrug 5,0 Gew.-%, das Verhältnis von ortho-Chlorisopropylbenzol zu para-Chlorisopropylbenzol betrug 0,25.

#### Beispiel 20

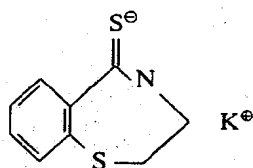
Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man legte jedoch 100 Gew.-Teile an t-Butylbenzol vor und gab 0,0042 Gew.-Teile des Co-Katalysators von Beispiel 14 zu. Der Restgehalt an t-Butylbenzol betrug 5,2 Gew.-%, das Verhältnis von ortho-Chlor-tert-butylbenzol zu para-Chlor-tert-butylbenzol betrug 0,16.

#### Beispiel 21

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man legte jedoch 100 Gew.-Teile Cyclohexylbenzol vor und gab 0,0042 Gew.-Teile des Co-Katalysators von Beispiel 5 zu. Der Restgehalt an Cyclohexylbenzol betrug 5,5 Gew.-%, das Verhältnis von ortho-Chlor-cyclohexylbenzol zu p-Chlor-cyclohexylbenzol betrug 0,22.

#### Beispiel 22

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man legte jedoch 0,0050 Gew.-Teile eines Kaliumsalzes folgender Formel zu

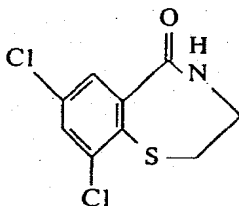


(2,3-Dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-thion-K-salz)

das während der Chlorierung in den Co-Katalysator von Beispiel 4 übergeht. Der Resttoluolgehalt betrug 3,8 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,73.

#### Beispiel 23

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0055 Gew.-Teile des Co-Katalysators der Formel

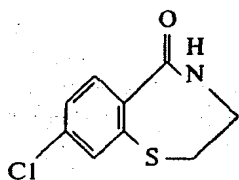


(7,9-Dichlor-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 4,5 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,74.

#### Beispiel 24

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0050 Gew.-Teile des Co-Katalysators der Formel

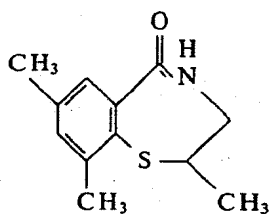


(8-Chlor-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,8 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,74.

## Beispiel 25

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0048 Gew.-Teile des Co-Katalysators der Formel

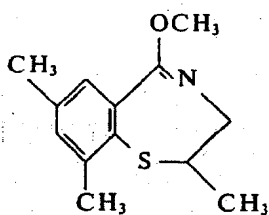


(2,7,9-Trimethyl-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin-5-(4H)-on)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 4,9 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,66.

## Beispiel 26

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,0055 Gew.-Teile des Co-Katalysators der Formel

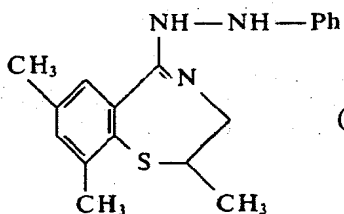


(2,7,9-Trimethyl-5-methoxy-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,0 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,66.

## Beispiel 27

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. Man gab jedoch 0,00073 Gew.-Teile des Co-Katalysators der Formel



(2,7,9-Trimethyl-5-β-phenylhydrazino-2,3-dihydro-1,4-benzothiazepin)

zu. Der Resttoluolgehalt betrug 3,3 Gew.-%, das o/p-Verhältnis war 0,65.

## Beispiel 28 (Vergleichsbeispiel)

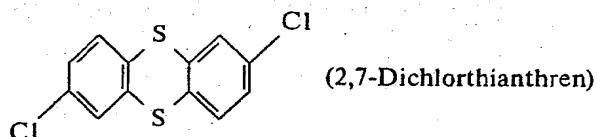
In 100 Gew.-Teilen Toluol werden 0,07 Gew.-Teile  $\text{FeCl}_3$  und 0,29 Gew.-Teile des nach der EP 01 73 222-Vorschrift hergestellten Phenoxathiinderivat gelöst. Man leitete bei  $50^\circ\text{C}$  ca. 94% Mol.-% Chlor gasförmig unter Rühren ein. Der Restgehalt an Toluol betrug 7,9%, das o/p-Verhältnis 0,88.

## Beispiel 29 (Vergleichsbeispiel)

Das Verfahren des Beispiels 28 wurde wiederholt. In 100 Gew.-Teilen Toluol wurden 0,0175 Gew.-Teile  $\text{FeCl}_3$  und 0,008 Gew.-Teile des nach der EP 01 73 222-Vorschrift hergestellten Phenoxathiinderivats gelöst. Man leitete bei  $50^\circ\text{C}$  ca. 94% Mol.-%  $\text{Cl}_2$  gasförmig unter Rühren ein. Der Restgehalt an Toluol betrug 6,4 Gew.-%, das o/p-Verhältnis 1,26.

## Beispiel 30 (Vergleichsbeispiel)

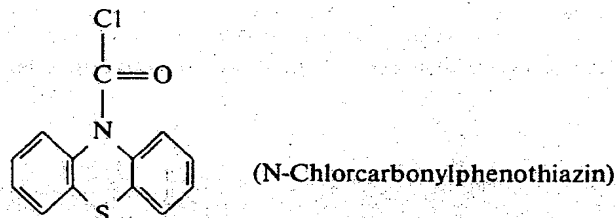
Das Verfahren des Beispiels 28 wurde wiederholt. In 100 Gew.-Teilen Toluol wurden 0,0175 Gew.-Teile  $\text{FeCl}_3$  und 0,0065 Gew.-Teile des in Beispiel 4 der US-PS 40 31 147 genannten Co-Katalysators der Formel



gelöst. Man erhitze auf  $50^\circ\text{C}$  und leitete unter Rühren ca. 94% Mol.-%  $\text{Cl}_2$  gasförmig ein. Der Restgehalt an Toluol betrug 6,7 Gew.-%, das o/p-Verhältnis 1,55.

## Beispiel 31 (Vergleichsbeispiel)

Das Verfahren des Beispiels 28 wurde wiederholt. In 100 Gew.-Teilen Toluol wurden 0,0175 Gew.-Teile  $\text{FeCl}_3$  und 0,006 Gew.-Teile des in Beispiel 1 der EP 01 26 669 genannten Co-Katalysators der Formel



gelöst. Man erhitze auf  $50^\circ\text{C}$  und leitete unter Rühren ca. 94% Mol.-%  $\text{Cl}_2$  gasförmig ein. Der Restgehalt an Toluol betrug 5,6 Gew.-%, das o/p-Verhältnis 1,04.

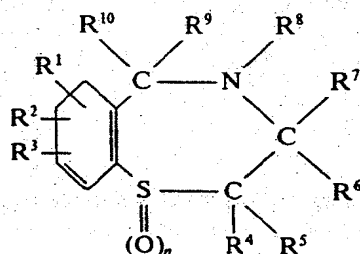
## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Kernchlorierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen der Formel



worin

R geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_3 - \text{C}_8$ -Cycloalkyl bedeutet, in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren und in Gegenwart von Co-Katalysatoren in flüssiger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß man als Co-Katalysatoren Benzo[f]-1,4-thiazepine der Formel



einsetzt, in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, nicht substituiertes oder durch R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-substituiertes Phenyl), C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy, Phenoxy, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyl oder C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl bedeuten,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen 5-8-Ring bilden kann.

R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, nicht substituiertes oder durch R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-substituiertes Phenyl), C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl, Cyano, Halogen, Carboxyl, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkylthio, Phenylthio, Benzylthio, Phenoxy oder C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Acyloxy bedeuten,

R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, Halogen C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkylthio bedeuten,

R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkyl, nicht substituiertes oder durch R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-substituiertes Phenyl), C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Thioacyl, Halogencarbonyl oder C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl bedeutet und

$n$  für die Zahl Null oder Eins steht,

wobei weiterhin

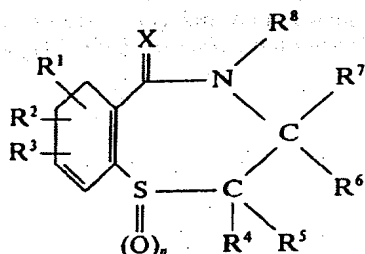
die Substituentenpaare R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sowie R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R<sup>8</sup>-substituierten Stickstoff bedeuten können und wobei weiterhin

die Substituentenpaare  $R^5$  und  $R^6$  sowie  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander eine Doppelbindung bilden können und wobei weiterhin

die Substituentenpaare R<sup>4</sup> und R<sup>7</sup> sowie R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander 3- bis 5-gliedriges Alkylen bilden können, bei dem 1 oder 2 C-Atome durch Sauerstoff, Schwefel oder R<sup>8</sup>-substituierten Stickstoff ersetzt sein können, und wobei weiterhin

**R<sup>10</sup> auch die Bedeutung Hydrazino, C<sub>1</sub> – C<sub>8</sub>-Alkyl-hydrazino oder Phenyl-hydrazino annehmen kann.**

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Co-Katalysatoren solche der Formel

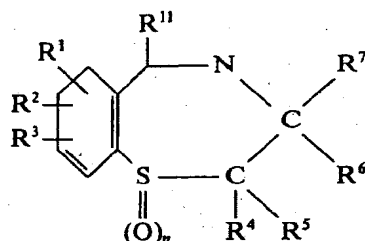


einsetzt, in der

**X** doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R<sup>8</sup>-substituierten Stickstoff bedeutet und

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  und  $n$  den in Anspruch 1 genannten Bedeutungsumfang haben.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Co-Katalysatoren der Formel

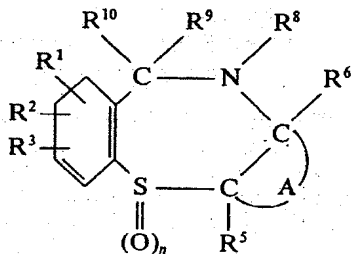


einsetzt, in der

R<sup>11</sup> für C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkylthio, Hydrazino,  $\beta$ -Phenyl-hydrazino oder  $\beta$ -C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl-hydrazino steht und

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  und  $n$  den in Anspruch 1 genannten Bedeutungsumfang haben.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Co-Katalysatoren der Formel



einsetzt, in der

A Trimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen bedeutet und

$R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}$  und  $n$  den in Anspruch 1 genannten Bedeutungsumfang haben.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $n$  den Wert Null annimmt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an die Stelle von  $R^1, R^2$  und  $R^3$  die Reste  $R^{11}, R^{12}$  bzw.  $R^{13}$  treten, von denen

$R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Acyl oder Thioacyl bedeuten und

$R^{13}$  für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten isocyclischen 5—7-Ring oder einen anellierten Benzolring bilden kann,

und bevorzugt dadurch gekennzeichnet, daß an die Stelle von  $R^{11}, R^{12}$  und  $R^{13}$  die Reste  $R^{21}, R^{22}$  bzw.  $R^{23}$  treten, von denen

$R^{21}$  und  $R^{22}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1—C_4$ -Alkyl,  $C_1—C_4$ -Alkoxy, Fluor oder Chlor bedeuten und

$R^{23}$  für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste  $R^{21}$  oder  $R^{22}$  und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten Cyclopentan-, Cyclohexan- oder Benzolring bilden kann.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an eingesetztem Co-Katalysator 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,0075 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoff, beträgt.

**Process for the ring chlorination of aromatic hydrocarbons**

**Publication number:** DE3837575 (A1)

**Publication date:** 1990-05-10

**Inventor(s):** MAIS FRANZ-JOSEF DIPL CHEM DR [DE]; FIEGE HELMUT DIPL CHEM DR [DE]

**Applicant(s):** BAYER AG [DE]

**Classification:**

- **international:** C07C17/12; C07C17/00; (IPC1-7): B01J31/02; C07C17/12; C07C25/02

- **European:** C07C17/12

**Application number:** DE19883837575 19881105

**Priority number(s):** DE19883837575 19881105

**Abstract of DE 3837575 (A1)**

Aromatic hydrocarbons which are monosubstituted by straight-chain or branched C1-C12-alkyl or C3-C8-cycloalkyl can be chlorinated on the aromatic ring in the liquid phase in the presence of Friedel-Crafts catalysts when benzo[f]-1,4-thiazepines are used as cocatalysts. This allows a higher proportion of p-isomers to be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide